

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-170422

(43)公開日 平成10年(1998)6月26日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

G 0 1 N 5/02  
25/00  
27/00  
29/16  
33/00

識別記号

F I

G 0 1 N 5/02  
25/00  
27/00  
29/16  
33/00

A  
K  
C

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全8頁)

(21)出願番号

特願平8-332380

(22)出願日

平成8年(1996)12月12日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 多湖 嶽

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三  
洋電機株式会社内

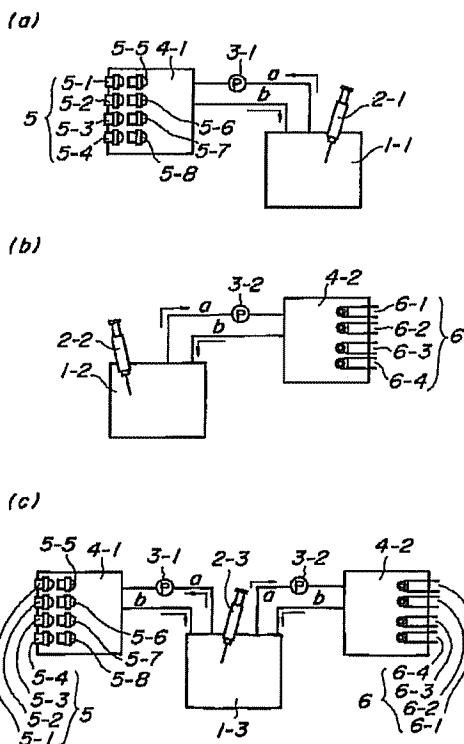
(74)代理人 弁理士 秋元 輝雄

(54)【発明の名称】複合型匂いセンサ

(57)【要約】

【課題】匂い物質を構成する複数の化学物質の測定、判別ができる、微妙な匂いを識別可能であって、冷蔵庫に組み込み、牛肉の熟成度、野菜や魚肉などの鮮度を測定したり、調理機器や自販機に組み込み食品や飲料の品質管理に応用したり、空調機器や消臭装置の制御などに使用できる匂いセンサを提供する。

【解決手段】匂い物質の測定を行うための測定原理が同じセンサを備えたセンサアレイと、このセンサとは化学物質の測定を行うための測定原理を異なるセンサを備えたセンサアレイから選ばれる少なくとも1つのセンサアレイとを組み合わせた複合型匂いセンサを用いる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】匂い物質の測定を行うための測定原理が同じセンサを備えたセンサアレイと、このセンサとは化学物質の測定を行うための測定原理を異にするセンサを備えたセンサアレイから選ばれる少なくとも1つのセンサアレイとを組み合わせて判別を行うことを特徴とする複合型匂いセンサ。

【請求項2】セラミック半導体型センサを複数個組み合わせて構成したセンサアレイと、水晶振動子型センサを複数個組み合わせて構成したセンサアレイとを組み合わせたことを特徴とする請求項1記載の複合型匂いセンサ。

【請求項3】各センサからの出力データを多変量解析法により計算する手段と、この計算結果をグラフに表示する表示手段を備えたことを特徴とする請求項1あるいは請求項2記載の複合型匂いセンサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は複合型匂いセンサに関するものであり、さらに詳しくは、匂い物質を構成する複数の化学物質の測定、判別に用いられる複合型匂いセンサに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】食品や飲料の匂いはその品質を左右する重要な要素であり、熟成・酸化・腐敗などの変化とともに、匂いも著しく変化することが知られている。食品や飲料の鮮度や熟成度を判定したり、保存によって品質が変化するのを追跡したり、調理や加工による品質の変化を検知して、食品や飲料の品質管理を行ったり、冷蔵庫や調理機器の制御を行うことはそれに携わる業者にとって非常に重要な問題であり、そのために、匂いを測定することが行われている。

【0003】従来、匂いを測定するための匂いセンサに、特定の化学物質を識別してこれと特異的に結合するレセプター（受容体）と、このレセプターで結合された物質に関する情報を電気信号に変換するトランスデューサから構成されるセンサがあるが、特定の化学物質を識別するためには他の化学物質の影響を防ぐための工夫が必要となる問題がある、一方、匂いなどの官能に作用する化学物質は数千種類もあり、実際の匂いには多数の化学物質が含まれているのでこのセンサではこれらを識別することはできない。数千種類の化学物質に各々特異的かつ選択的に反応するレセプターを全て見いだすことも殆ど不可能である。

【0004】この欠点を改良するために、匂いを構成する複数の化学物質に渡ってこれを吸着できるレセプターが表面に形成されている水晶振動子などの表面振動子を複数個組み合わせて構成したセンサアレイを用いた匂検出用の化学センサが提案されている（特開平1-244335号公報）。この匂検出用の化学センサは、前記各振

動子の固有振動状態を電気信号として検出する電気的検出手段と、学習機能を有し、かつ上記電気的検出手段で検出された複数の電気信号をパターン処理してパターンを識別する神経模倣回路を構成している電子的判別手段と、この判別の結果を表示する表示手段とを備えている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記の匂検出用の化学センサは、化学物質の測定を行うための測定原理が同じセンサを複数個組み合わせたセンサアレイを用い、それらの出力パターンから匂いを識別しているので、大まかな匂いの違いは識別できるが、微妙な匂い差は識別が難しいという問題がある上、匂いは温度や湿度などの条件によっても変化するが、測定原理が同じセンサを用いていると測定条件の影響がすべてのセンサに同じように現われるため、匂いそのものの変化かセンサの特性の変化なのかがわからないという問題がある。本発明の目的は、匂い物質を構成する複数の化学物質の測定、判別ができ、微妙な匂いを識別可能な匂いセンサを提供することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、微妙な匂いを識別可能な匂いセンサを提供するために鋭意研究を重ねた結果、測定原理が同じセンサを複数個組み合わせて構成したセンサアレイと、このセンサとは測定原理を異にするセンサを複数個組み合わせて構成したセンサアレイとを少なくとも1つ組み合わせた複合型匂いセンサを用いて同時に測定することにより、匂いの情報量が増加し、多くの匂いの中から目的の匂いを識別したり、牛肉の熟成などの微妙な匂いの変化を検知することなどが可能になるので、例えば、この複合型匂いセンサを冷蔵庫に組み込み、牛肉の熟成度、野菜や魚肉などの鮮度を測定したり、調理機器や自販機に組み込み食品や飲料の品質管理に応用したり、空調機器や消臭装置の制御に用いることができることを見出し、この発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明の請求項1の発明は、匂い物質の測定を行うための測定原理が同じセンサを備えたセンサアレイと、このセンサとは化学物質の測定を行うための測定原理を異にするセンサを備えたセンサアレイから選ばれる少なくとも1つのセンサアレイとを組み合わせて判別を行うことを特徴とする複合型匂いセンサである。

【0008】本発明の請求項2の発明は、請求項1記載の複合型匂いセンサにおいて、セラミック半導体型センサを複数個組み合わせて構成したセンサアレイと、水晶振動子型センサを複数個組み合わせて構成したセンサアレイとを組み合わせたことを特徴とする。

【0009】本発明の請求項3の発明は、請求項1あるいは請求項2記載の複合型匂いセンサにおいて、各セン

サからの出力データを多変量解析法により計算する手段と、この計算結果をグラフに表示する表示手段を備えたことを特徴とする。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】本発明においては、測定原理が同じ匂いセンサを複数個（例えば、8個）組み合わせて構成したセンサアレイAと、この匂いセンサとは測定原理を異にする匂いセンサを複数個（例えば、4個）組み合わせて構成したセンサアレイBやこれらの匂いセンサとはまた測定原理を異にする匂いセンサを複数個組み合わせて構成したセンサアレイCなどから成る群から選択される少なくとも1つのセンサアレイ（例えば、センサアレイBおよび／またはセンサアレイC）とを組み合わせて複合型匂いセンサ（例えば、センサアレイAと、センサアレイBおよび／またはセンサアレイCとを組み合わせた複合型匂いセンサ）として使用する。測定原理が同じ匂いセンサを複数個組み合わせて構成したセンサアレイのみを使用すると、上記のように大まかな匂いの違いしか識別できず、微妙な匂い差は識別が難しい。

【0011】上記の例では、センサアレイAとして、測定原理が同じ匂いセンサを8個で構成したセンサアレイを例示し、センサアレイBとして、センサアレイAに用いた匂いセンサとは測定原理を異にする匂いセンサを4個で構成したセンサアレイを例示したが、各センサアレイに設けられるセンサ数は1個でも、多数個でもよく特に限定されるものではない。また、本発明の複合型センサに組み合わせて使用されるセンサアレイ数も特に限定されるものではない。

【0012】本発明で使用する匂いセンサとしては、具体的には、例えば、セラミック半導体型センサ、水晶振動子型センサ、導電性ポリマー型センサ、MIS型センサ、BAW(Bulk Acoustic Wave)型センサ、SAW(Surface Acoustic Wave)型センサ、APM(Acoustic Plate Mode)型センサ、赤外線吸収型センサなどの測定原理を異にする各種の公知の匂いセンサを挙げることができる。これらの匂いセンサはいずれも市販品を購入したり、あるいは作成して容易に用いることができる。

【0013】セラミック半導体型センサは、具体的には、例えば、ガスが吸着したり酸化反応が起こると電気電動度が大きくなる現象を利用してガスを検出するSnO<sub>2</sub>を主成分とする焼結型のn型半導体センサが好ましく使用でき、構造の違いによって接触燃焼式センサ、傍熱型半導体式センサ、熱線型半導体式センサ、直熱型半導体式センサ、基板型半導体式センサなどがあり、いずれも市販されており容易に用いることができる。

【0014】水晶振動子型センサとしては、具体的には、例えば、前記の特開平1-244335号公報に開示されているような匂いを構成する複数の化学物質に渡ってこれを吸着できるレセプタが表面に形成されている水晶振動子などの表面振動子型センサを挙げることができる。

きる。水晶振動子型センサには市販品があるのでそれを使用することもできる。

【0015】導電性ポリマー型センサとしては、具体的には、例えば、特定の半導体ポリマーを複数組み合わせた半導体ポリマー型センサアレイに低いppbレベルの揮発物質が吸着および脱着する動きに起因する電気抵抗の変化を検出してグラフィック、デジタルの型で匂いのマッピングを可能にした（分析、認識、識別を可能にした）英国のアロマ・スキャン社（Aroma Scan plc.）製のアロマ・スキャンテクノロジーによる電子機器を挙げることができる。

【0016】MIS型センサとしては、具体的には、例えば、Pt、Ir、Pdを帯状に同一Si基板上に付着させ、これに直交させて温度分布をつけ、その表面電位出力分布を光ビームを走査させて読み取る方式のセンサを挙げができる（Physics of Artificial Olfactory Images Produced By Catalytic Sensing Surface, Transducer '93）。

【0017】BAW(Bulk Acoustic Wave)型センサ、SAW(Surface Acoustic Wave)型センサ、あるいはAPM(Acoustic Plate Mode)型センサは、強誘電体への化学物質（匂いを構成する化学物質）の付着による振動数の変化に基づいて化学物質を検知するものである。

【0018】赤外線吸収型センサは、赤外線分光度法により匂いを構成する複数の化学物質を検出、定量するものである。

#### 【0019】

【実施例】以下本発明を実施例および比較例により具体的に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

（実施例1）市販のセラミック半導体型匂いセンサ8個〔商品名：フィガロガスセンサ、TGS800、TGS813、TGS822、TGS823、TGS824、TGS825、TGS880およびTGS-E71Nの8個、フィガロ技研（株）製〕から成るセンサアレイと、市販の水晶振動子型匂いセンサ4個〔AS-151AJ、AS-183AK、AS-353AN、AS-112AJの4個、相互薬工（株）製〕から成るセンサアレイを用いて、それぞれのセンサアレイを個別に使用した場合の単独の匂いセンサと、両方のセンサアレイを組み合わせて使用した場合の複合型匂いセンサにつき、下記の実験方法により匂いの種類を異にする10種類の薬品の測定を行い、これら3種の匂いセンサの匂いの種類に対する識別能力を評価した。

【0020】実験に用いた薬品：エタノール・メタノール・アセトン・プロパノール・ペンタン・炭酸ジエチル・ジエチルエーテル・ヘキサン・ブチルアルデヒド・吉草酸アルデヒドの10種類。

【0021】実験方法：図1の（a）、（b）および（c）に実験装置の概略を示す。（a）は、セラミック

半導体型匂いセンサ8個から成るセンサアレイ5を使用して、上記10種類の薬品の測定を行った場合の実験装置の概略を示すものであり、図示しない恒温インキュベータの庫内を10°Cに保ち、その中にサンプルチェンバー1-1を設置し、サンプルチェンバー1-1内の薬品の濃度が5%になるように各薬品を注射器2-1で適量取りチェンバー1-1に注入する。サンプルチェンバー1-1内のガスをエアーポンプ3-1により吸引してラインaを経て測定チェンバー4-1に流入させ8個のセラミック半導体型匂いセンサ(5-1、5-2、…、5-8)により測定し(エタノール、メタノール、アセトンの場合は濃度3%、10%の場合についても測定した)、それぞれのセンサ素子の出力電圧の変化を測定した。測定チェンバー4-1内のガスはラインbを経てサンプルチェンバー1-1へリサイクルした。10種類の薬品毎に、それぞれのセンサ素子(5-1、5-2、…、5-8)の出力を規格化した値(それぞれのサンサ素子の出力電圧を8個のセンサ素子の出力電圧の和で除した値)を、レーダーチャートにプロットした結果を図2および図3に示す。10種類の薬品の匂いの間の関係や各薬品に対するセンサアレイ5の識別能力を調べるために、これらの測定データを多変量解析法の1つである主成分分析法〔主成分分析法については、(多変量解析のはなし)、著者 有馬哲、石村貞男、発行所 東京図書、コンピュータ・ケミストリーシリーズ3、ケモメトリックス(化学パターン認識と多変量解析)、著者 宮下芳勝、佐々木慎一、発行所 共立出版などを参照〕により計算し、2次元グラフにプロットした結果を図4に示す。

【0022】本発明で使用する多変量解析法には、個々の匂いのパターンを視覚的相対比較ができる相対比較分析図(Star Plot)、各匂い領域を2次元あるいは3次元の主成分グラフのプロットで確認できる主成分分析法(Principal Components Analysis)、既知のグループ情報をデータに学習させ、グループの匂い領域の規範グラフのプロットで、未知のサンプルの規範識別グラフ上の位置よりグループ属性の確認ができる規範識別分析(Canonical Discriminate Analysis)、匂い結合距離を樹状図で表し、その分類と近似性の確認ができるクラスタ分析(Cluster Analysis)および判別分析法、因子分析法〔例えば、初心者がらくらく読める多変量解析の実践、著者 菅、発行所 現代数学社を参照〕などがあり、いずれも使用できる。

【0023】人間の嗅神経系におけるパターン認識の機能を模擬した人工的なニューラルネットワーク(ANN)で、特性の異なる複数のセンサから得られた匂いの反応パターンより、学習後未知の匂いの識別を自動的に行えるようにしたニューラルネットワークによる匂いの自動識別を本発明の複合型匂いセンサと組み合わせることにより、本発明の複合型匂いセンサの識別結果から、

自動的に匂いを判断することが可能になる。

【0024】図1の(b)は、水晶振動子型匂いセンサ4個から成るセンサアレイ6を使用して、上記10種類の薬品の測定を行った場合の実験装置の概略を示すものであり、図示しない恒温インキュベータの庫内を10°Cに保ち、その中にサンプルチェンバー1-2を設置し、サンプルチェンバー1-2内の薬品の濃度が5%になるように各薬品を注射器2-2で適量取りチェンバー1-2に注入する。サンプルチェンバー1-2内のガスをエアーポンプ3-2により吸引してラインaを経て測定チェンバー4-2に流入させ4個の水晶振動子型匂いセンサ(6-1、6-2、6-3、6-4)により測定し(エタノール、メタノール、アセトンの場合は濃度3%、10%の場合についても測定した)、それぞれのセンサ素子の出力電圧の変化を測定した。測定チェンバー4-2内のガスはラインbを経てサンプルチェンバー1-2へリサイクルした。10種類の薬品毎に、それぞれのセンサ素子(6-1、6-2、6-3、6-4)の出力を規格化した値(それぞれのサンサ素子の出力電圧を4個のセンサ素子の出力電圧の和で除した値)を、レーダーチャートにプロットした結果を図5および図6に示す。10種類の薬品の匂いの間の関係や各薬品に対するセンサアレイ6の識別能力を調べるために、これらの測定データを多変量解析法の1つである主成分分析法により計算し、2次元グラフにプロットした結果を図7に示す。

【0025】図1の(c)は、セラミック半導体型匂いセンサ8個から成るセンサアレイ5と水晶振動子型匂いセンサ4個から成るセンサアレイ6を組み合わせて複合型匂いセンサとして使用して、上記10種類の薬品の測定を同様にして行った場合の実験装置の概略を示すものであり、図示しない恒温インキュベータの庫内を10°Cに保ち、その中にサンプルチェンバー1-3を設置し、サンプルチェンバー1-3内の薬品の濃度が5%になるように各薬品を注射器2-3で適量取りチェンバー1-3に注入する。サンプルチェンバー1-3内のガスをエアーポンプ3-1により吸引してラインaを経て測定チェンバー4-1に流入させ8個のセラミック半導体型匂いセンサ(5-1、5-2、…、5-8)により測定し、それぞれのセンサ素子の出力電圧の変化を測定すると同時に、サンプルチェンバー1-3内のガスをエアーポンプ3-2により吸引してラインaを経て測定チェンバー4-2に流入させ4個の水晶振動子型匂いセンサ(6-1、6-2、6-3、6-4)により測定し(エタノール、メタノール、アセトンの場合は濃度3%、10%の場合についても測定した)、それぞれのセンサ素子の出力電圧の変化を測定した。測定チェンバー4-1および4-2内のガスはそれぞれラインbを経てサンプルチェンバー1-3へリサイクルした。上記の場合と同様にして、10種類の薬品の匂いの間の関係や各薬品に

に対するセンサアレイ5とセンサアレイ6による識別能力、すなわち複合型匂いセンサの識別能力を調べるために、これらの測定データを多変量解析法の1つである主成分分析法により計算し、2次元グラフにプロットした結果を図8に示す。図8に示した結果はプリンタによる印刷あるいはディスプレーによって表示される。

【0026】図4、図7、図8に示されるように、主成分分析の結果から見ると、セラミック半導体型匂いセンサアレイの場合(図4)は測定ごとのばらつきが大きく、いくつかの薬品の領域が重なっている。これは湿度などの変化が大きく影響しているためと考えられる。水晶振動子型匂いセンサアレイの場合(図7)は、比較的重なりが少ないがエタノール・メタノール・ペンタンが重なっており識別が困難である。しかし、セラミック半導体型匂いセンサアレイと水晶振動子型匂いセンサアレイで同時に測定した複合型匂いセンサの場合は、図8に示されるように、10種類の薬品を完全に分離して識別することができることが判る。これらから、多数の異なる化学物質から成る匂いの種類を識別するためには、同じタイプのセンサ素子を多数並べたセンサアレイを用いるだけでは識別に限界があり、ある測定原理のセンサを多数並べたセンサアレイと、それとは測定原理の異なるタイプのセンサを多数並べたセンサアレイを少なくとも1つ組合せて複合型匂いセンサとして用いることにより識別能力が向上することがわかる。これは、少なくとも2つのタイプのセンサアレイを用いることにより、異なる角度から匂いを測定することができるため、1つのタイプのセンサアレイだけでは識別できないものも識別できるようになったものと考えられる。

#### 【0027】

【発明の効果】本発明の複合型匂いセンサは、匂い物質を構成する複数の化学物質の測定、判別ができ、微妙な匂いを識別可能であり、多くの匂いの中から目的の匂いを識別したり、牛肉の熟成などの微妙な匂いの変化を検知することなどが可能になるので、例えば、本発明の複合型匂いセンサを冷蔵庫に組み込み、牛肉の熟成度、野菜や魚肉などの鮮度を測定したり、調理機器や自販機に組み込み食品や飲料の品質管理に応用したり、空調機器や消脱臭装置の制御、あるいは生ごみ処理機などのごみ処理機の制御などに用いることができる。

【0028】セラミック半導体型センサおよび水晶振動子型センサは比較的安価で購入し易いので、これらを組み合わせることにより複合型匂いセンサの匂い識別能力を向上させつつコストを低減できる。

【0029】種類が異なるセンサを組み合わせた場合でもグラフ表示により容易に匂いを識別することができ

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】(a)はセラミック半導体型匂いセンサ8個から成るセンサアレイを使用して10種類の薬品の測定を行った場合の実験装置の概略図であり、(b)は水晶振動子型匂いセンサ4個から成るセンサアレイを使用して10種類の薬品の測定を行った場合の実験装置の概略図であり、(c)は両方のセンサアレイを使用して10種類の薬品の測定を行った場合の実験装置の概略図である。

【図2】エタノール、メタノール、アセトン、炭酸ジエチル、ジエチルエーテル、ヘキサンについて、それぞれのセンサ素子(5-1、5-2、…、5-8)の出力を規格化した値を、レーダーチャートにプロットした図である。

【図3】プロパノール、ペンタン、ブチルアルデヒド、吉草酸アルデヒドについて、それぞれのセンサ素子(5-1、5-2、…、5-8)の出力を規格化した値を、レーダーチャートにプロットした図である。

【図4】セラミック半導体型匂いセンサ8個から成るセンサアレイを使用して10種類の薬品の測定を行った測定データを主成分分析法により計算し、2次元グラフにプロットした図である。

【図5】エタノール、メタノール、アセトン、炭酸ジエチル、ジエチルエーテル、ヘキサンについて、それぞれのセンサ素子(6-1、6-2、6-3、6-4)の出力を規格化した値を、レーダーチャートにプロットした図である。

【図6】プロパノール、ペンタン、ブチルアルデヒド、吉草酸アルデヒドについて、それぞれのセンサ素子(6-1、6-2、6-3、6-4)の出力を規格化した値を、レーダーチャートにプロットした図である。

【図7】水晶振動子型匂いセンサ4個から成るセンサアレイを使用して10種類の薬品の測定を行った測定データを主成分分析法により計算し、2次元グラフにプロットした図である。

【図8】両方のセンサアレイを使用して10種類の薬品の測定を行った測定データを主成分分析法により計算し、2次元グラフにプロットした図である。

#### 【符号の説明】

1-1、1-2、1-3 サンプルチャンバー

2-1、2-2、2-3 注射器

3-1、3-2、3-3 エアーポンプ

4-1、4-2 測定チャンバー

5 セラミック半導体型匂いセンサアレイ

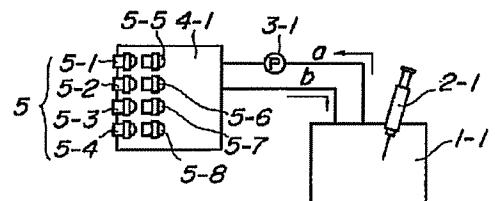
5-1～5-8 セラミック半導体型匂いセンサ素子

6 水晶振動子型匂いセンサアレイ

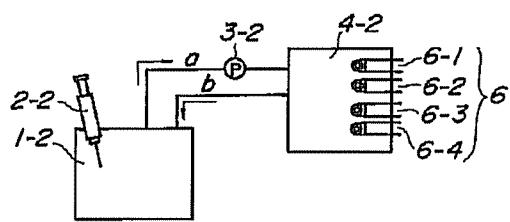
6-1～6-4 水晶振動子型匂いセンサ素子

【図1】

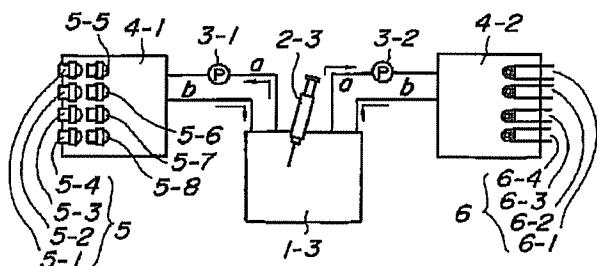
(a)



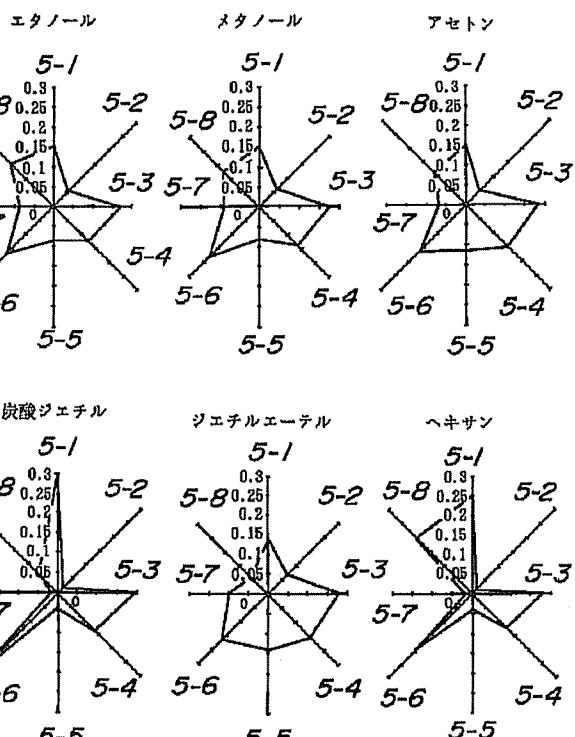
(b)



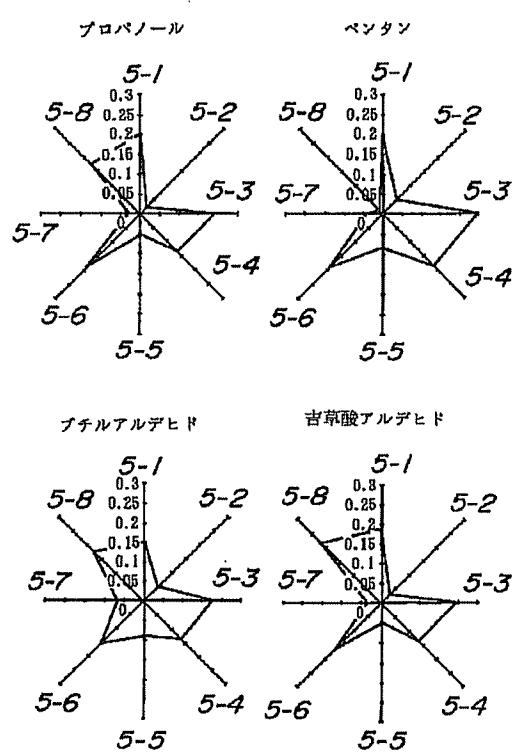
(c)



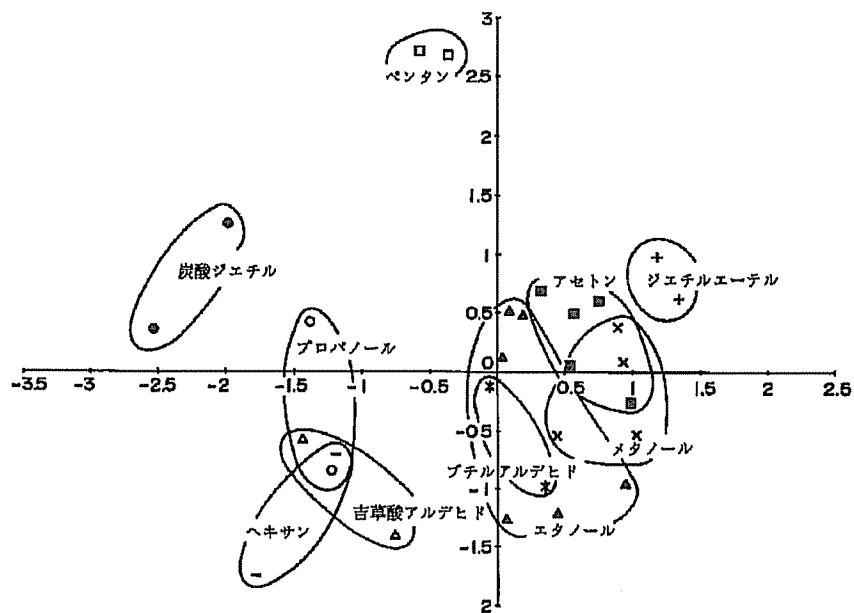
【図2】



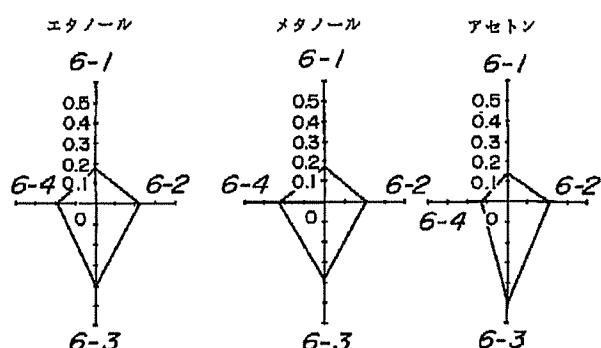
【図3】



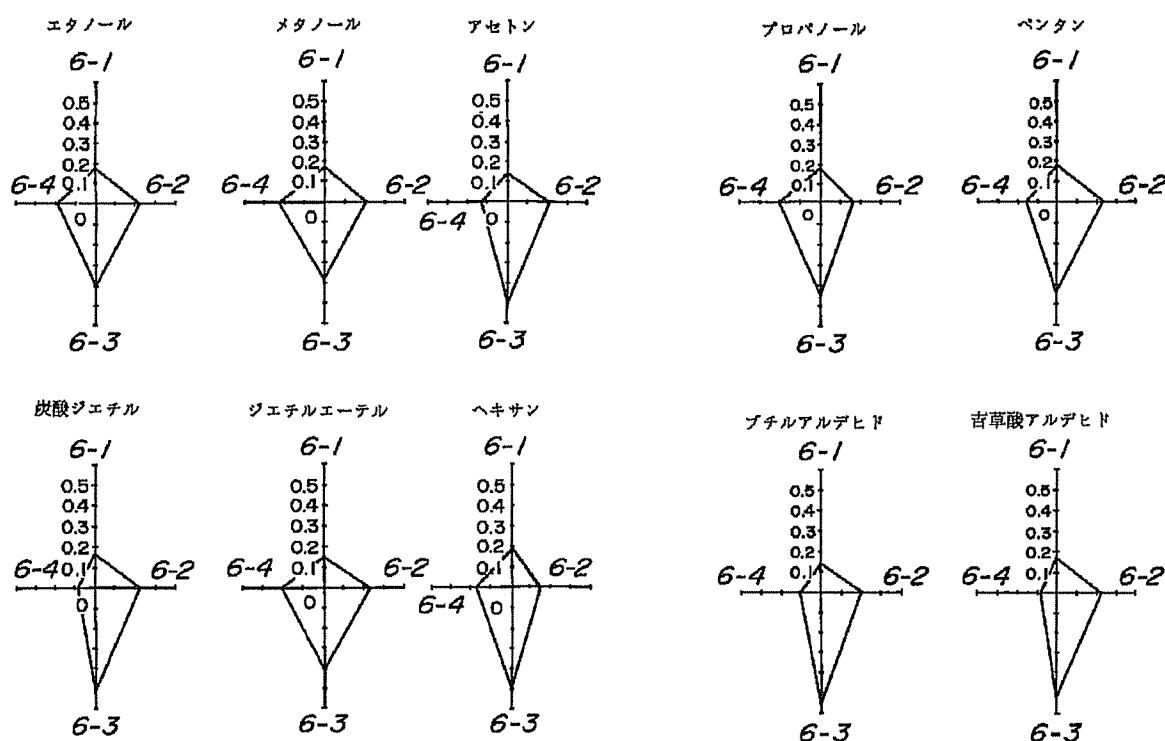
【図4】



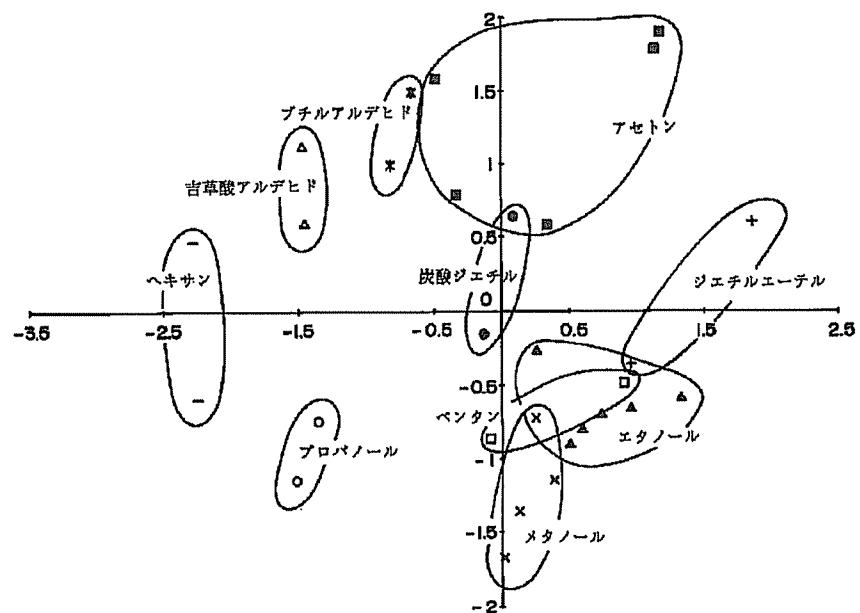
【図5】



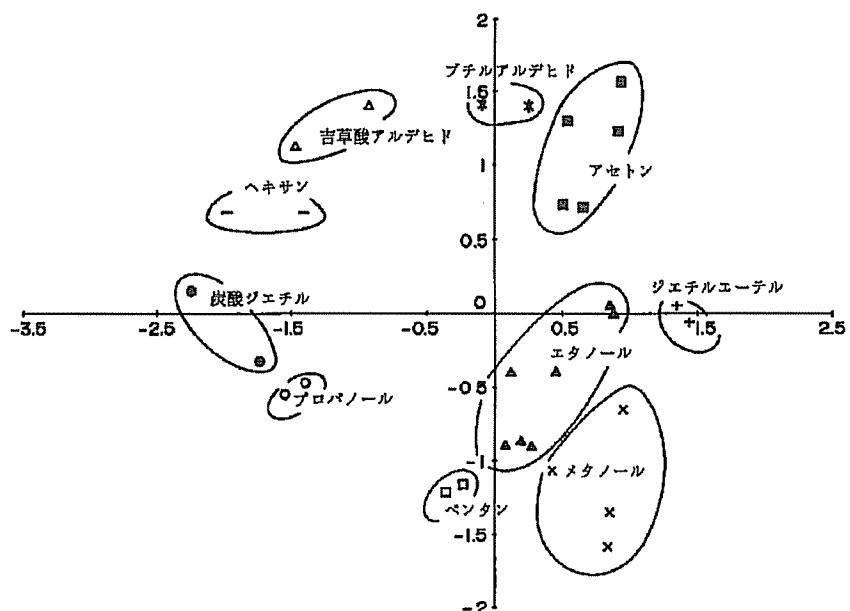
【図6】



【図7】



【図8】



[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a compound-die smell sensor, and relates to the compound-die smell sensor used for measurement of two or more chemicals which constitute a smell substance, and distinction in more detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] The smell of foodstuffs or a drink is an important element which influences the quality, and it is known with change of aging, oxidation, putrefaction, etc. that a smell will also change remarkably. Change of the quality according to cooking or processing in pursuing that quality changes with preservation \*\*\*\* [, and ] is detected, [ judging the freshness and the degree of \*\*\*\* of foodstuffs or a drink ] It is a problem very important for the contractor engaged in them to perform the quality control of foodstuffs or a drink or to perform control of a refrigerator or cooking appliances, therefore measuring a smell is performed.

[0003] Although there are a receptor (receptor) which identifies a specific chemical to the smell sensor for measuring a smell conventionally, and is specifically combined with this, and a sensor which comprises a transducer which changes into an electrical signal the information about the substance combined by this receptor, Since the chemical with the problem for which the device for preventing the influence of other chemicals is needed which acts on organic functions, such as a smell, on the other hand also has thousands of kinds and many chemicals are contained in the actual smell in order to identify a specific chemical, by this sensor, these are not discriminable. It is also almost impossible to find out all the receptors that react to thousands of kinds of chemicals specifically and selectively respectively.

[0004] In order to improve this fault, The chemical sensor for smell detection using the sensor array which the receptor which can adsorb this over two or more chemicals which constitute a smell constituted combining surface vibrators, such as a crystal oscillator currently formed in the surface, two or more is proposed (JP,H1-244335,A). An electric detection means by which the chemical sensor for this smell detection detects the natural-frequency state of each of said vibrator as an electrical signal, It has the electronic discriminating means which constitutes the nerve imitation circuit which carries out pattern processing of two or more electrical signals which have a learning function and were detected by the above-mentioned electric detection means, and identifies a pattern, and the displaying means which displays the result of this distinction.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Since the chemical sensor for the above-mentioned smell detection is discriminating the smell from those output patterns using the sensor array which combined two or more sensors with same measurement principle for measuring a chemical, the difference in a rough smell is discriminable, but. Although there is a problem that discernment is difficult for a delicate smell difference and also a smell changes also with conditions, such as temperature and humidity, Since the influence of a measuring condition will appear like all the sensors if the sensor with same measurement principle is used, there is a problem that there is no telling whether to be change of the smell itself or change of the characteristic of a sensor. The purpose of this invention is to be able to perform measurement of two or more chemicals which constitute a smell substance, and distinction, and to provide an identifiable smell sensor for a delicate smell.

[0006]

[Means for Solving the Problem] A sensor array which a measurement principle constituted combining the same sensor two or more as a result of repeating research wholeheartedly, since this invention person provides an identifiable smell sensor for a delicate smell, By measuring simultaneously using a compound-die smell sensor which combined with this sensor at least one sensor array constituted combining a

sensor which differs in a measurement principle two or more, Since it becomes possible for the amount of information of a smell to increase, and to identify the target smell out of many smells, or to detect change of delicate smells, such as aging of beef, etc., For example, this compound-die smell sensor is built into a refrigerator, and it finds out that freshness of a ripening degree of beef, vegetables, fish meat, etc. can be measured, or it can include in cooking appliances or a vending machine, and can apply to a quality control of foodstuffs or a drink, or can use for control of air-conditioning equipment or \*\*\*\*\*, and came to complete this invention.

[0007]Namely, a sensor array provided with the sensor with same measurement principle for an invention of Claim 1 of this invention to measure a smell substance, This sensor is a compound-die smell sensor distinguishing combining at least one sensor array chosen from a sensor array provided with a sensor which differs in a measurement principle for measuring a chemical.

[0008]An invention of Claim 2 of this invention combined a sensor array constituted combining a ceramic semiconductor type sensor two or more and a sensor array constituted combining a crystal oscillator type sensor two or more in the compound-die smell sensor according to claim 1.

[0009]An invention of Claim 3 of this invention was provided with a means to calculate output data from each sensor with multivariable corporate evaluation system, and a displaying means which displays this calculation result on a graph in Claim 1 or the compound-die smell sensor according to claim 2.

[0010]

[Embodiment of the Invention]The sensor array A which the measurement principle constituted in this invention combining the same smell sensor two or more (for example, eight pieces). The smell sensor which differs in a measurement principle with this smell sensor two or more. (For example, four pieces) At least one sensor array chosen from the group which comprises the sensor array C etc. which were constituted combining the smell sensor which differs in a measurement principle with the sensor arrays B combined and constituted and these smell sensors again two or more (for example) It is used combining the sensor array B and/or the sensor array C as a compound-die smell sensor (for example, compound-die smell sensor which combined the sensor array A, the sensor array B, and/or the sensor array C). When only the sensor array which the measurement principle constituted combining the same smell sensor two or more is used, only the difference in a smell rough as mentioned above can be identified, but discernment is difficult for a delicate smell difference.

[0011]Although the sensor array in which the measurement principle constituted the same smell sensor from eight pieces as the sensor array A was illustrated and the sensor array which constituted the smell sensor which differs in a measurement principle from four pieces was illustrated as the smell sensor used for the sensor array A as the sensor array B in the above-mentioned example, A majority of at least one sensor in particular provided in each sensor array is not limited. The number of sensor arrays in particular by which constructs in the compound-die sensor of this invention, and \*\*\*\*\* use is carried out is not limited, either.

[0012]As a smell sensor used by this invention, specifically, For example, a ceramic semiconductor type sensor, a crystal oscillator type sensor, a conductive polymer type sensor, An MIS type sensor and BAW (Bulk Acoustic Wave) Type sensor, SAW (Surface Acoustic Wave) A type sensor and APM (Acoustic Plate Mode) Various kinds of publicly known smell sensors which differ in measurement principles, such as a type sensor and an infrared absorption type sensor, can be mentioned. Each of these smell sensors can purchase a commercial item, or it can be created and they can use it easily.

[0013]The sintering mold n-type semiconductor sensor which uses as the main ingredients SnO<sub>2</sub> which detects gas using the phenomenon in which the degree of electric [ electric ] will become large if gas adsorbs, for example or oxidation reaction

specifically occurs can use a ceramic semiconductor type sensor preferably, There are a contact combustion equation sensor, a side thermal type semiconductor type sensor, a heat ray type semiconductor type sensor, a direct heat type semiconductor type sensor, a substrate type semiconductor type sensor, etc., all are marketed by the difference in structure, and it can use easily.

[0014]The receptor which can adsorb this over two or more chemicals which constitute a smell which is indicated by aforementioned JP,H1-244335,A as a crystal oscillator type sensor concrete, for example can mention surface vibrator type sensors, such as a crystal oscillator currently formed in the surface. Since there is a commercial item in a crystal oscillator type sensor, it can also be used.

[0015]As a conductive polymer type sensor, specifically, The volatile substance of a ppb level low to the semiconducting polymer type sensor array which combined two or more specific semiconducting polymer detects change of the electrical resistance resulting from the motion adsorbed and desorbed, and it For example, graphics, The electronic equipment by aroma Scan Technology by the aroma scan company (Aroma Scan plc.) in Britain (analysis, recognition, and discernment were enabled) which enabled mapping of the smell with the digital mold can be mentioned.

[0016]For example, Pt, Ir, and Pd are made to specifically adhere to band-like on the same Si substrate as an MIS type sensor, Make it intersect perpendicularly with this and temperature distribution is given, The surface potential output distribution. An optical beam. The sensor of the method which makes scan and is read can be mentioned (Physics of Artificial Olfactory Images Produced By Catalytic Sensing Surface, Transducer'93).

[0017]BAW (Bulk Acoustic Wave) A type sensor, a SAW (Surface Acoustic Wave) type sensor, Or APM (Acoustic Plate Mode) A type sensor detects a chemical based on change of the pitch by adhesion of a chemical (chemical which constitutes a smell) in a ferroelectric.

[0018]An infrared absorption type sensor detects and quantifies two or more chemicals which constitute a smell by infrared spectrophotometry.

[0019]

[Example]Although working example and a comparative example explain this invention concretely below, this invention is not limited to this working example.

(Working example 1) A commercial eight ceramic semiconductor type smell sensor [trade name : The Le Figaro gas sensor, TGS -- 800 -- TGS -- 813 -- TGS -- 822 -- TGS -- 823 -- TGS -- 824 -- TGS -- 825 -- TGS -- 880 -- and -- TGS-E -- 71 -- N -- eight -- a piece -- Figaro Engineering -- Co., Ltd. -- make --] -- from -- changing -- a sensor array. Commercial four crystal oscillator type smell sensor [AS-151AJ, AS-183AK, The independent smell sensor at the time of using each sensor array individually using the sensor array which comprises 4 of AS-353AN and AS-112AJ, and] by Sogo Pharmaceutical Co., Ltd., Ten kinds of medicine which differs in the kind of smell with the following experimental method were measured about the compound-die smell sensor at the time of using it combining both sensor arrays, and the discernment capability to the kind of smell of these three sorts of smell sensors was evaluated.

[0020]Ten kinds of the medicine:ethanol methanol acetonepropanol pentane, diethyl carbonate diethyletherhexanone butylaldehyde, and valeric-acid aldehyde used for the experiment.

[0021]Experimental method: The outline of an experimental device is shown in (a) of drawing 1, (b), and (c). (a) uses the sensor array 5 which comprises eight ceramic semiconductor type smell sensors, It is what shows the outline of the experimental device at the time of measuring the ten above-mentioned kinds of medicine, The inside of the warehouse of the homiothermal incubator which is not illustrated is kept at 10 \*\*, and the sample chamber 1-1 is installed into it, and each medicine is taken in proper quantity with the injector 2-1, and it pours into the chamber 1-1 so that the concentration of the medicine in the sample chamber 1-1 may be 5%. attract

the gas in the sample chamber 1-1 with the air pump 3-1, and pass the line a -- making it flow into the measurement chamber 4-1 -- eight ceramic semiconductor type smell sensors (5-1, 5-2, and ....) It measured by 5-8 (in the case of ethanol, methanol, and acetone, it measured also about 3% of concentration, and 10% of case), and change of the output voltage of each sensor element was measured. The gas in the measurement chamber 4-1 was recycled to the sample chamber 1-1 through the line b. The result of having plotted the value (value which \*\*(ed) output voltage of each SANSA element by the sum of the output voltage of eight sensor elements) which standardized the output of each sensor element (5-1, 5-2, ..., 5-8) to the radar chart is shown in drawing 2 and drawing 3 for ten kinds of every medicine. In order to investigate the discernment capability of the sensor array 5 to the relation and each medicine between the smells of ten kinds of medicine, About the principal-component-analysis method [principal-component-analysis method which is one of the multivariable corporate evaluation system, such measurement data. (The talk of a multivariate analysis), author Satoshi Arima, Sadao Ishimura, publishing office Tokyo Tosh, The computer chemistry series 3, chemometrics (chemical pattern recognition and multivariate analysis), author Yoshikatsu Miyashita, Shin-ichi Sasaki, publishing office KYORITSU SHUPPAN, etc. are calculated by reference], and the result plotted in the two-dimensional graph is shown in drawing 4.

[0022]The relative comparison analysis figure where the pattern of each smell is made as for a visual relative comparison to the multivariable corporate evaluation system used by this invention (Star Plot), The principal-component-analysis method for the ability to check each smell field in the plot of a two-dimensional or three-dimensional main-ingredients graph (Principal Components Analysis), Make data learn known group information and in the plot of the norm graph a group's smell field. The norm discriminant analysis (Canonical Discriminate Analysis) which can perform the check of a group attribute from the position on the norm identification graph of a strange sample, cluster-analysis (Cluster Analysis) and discriminant analysis method, and factor analysis system [which expresses smell bond distance with a dendrogram and can perform the check of the classification and approximation nature -- for example, Beginners are practice of \*\*\*\*\* and an author. \*\*, publishing office There are reference] etc. and all can use a modern mathematics company.

[0023]By the artificial neural network (ANN) who imitated the function of the pattern recognition in human being's olfactory nerve system. By combining with the compound-die smell sensor of this invention automatic discernment of the smell by the neural network who enabled it to identify a strange smell automatically after study from the reaction pattern of the smell obtained from several sensors by which the characteristics differ, It becomes possible to judge a smell automatically from the discriminated result of the compound-die smell sensor of this invention.

[0024](b) of drawing 1 uses the sensor array 6 which comprises four crystal oscillator type smell sensors, It is what shows the outline of the experimental device at the time of measuring the ten above-mentioned kinds of medicine, The inside of the warehouse of the homiothermal incubator which is not illustrated is kept at 10 \*\*, and the sample chamber 1-2 is installed into it, and each medicine is taken in proper quantity with the injector 2-2, and it pours into the chamber 1-2 so that the concentration of the medicine in the sample chamber 1-2 may be 5%. attract the gas in the sample chamber 1-2 with the air pump 3-2, and pass the line a -- making it flow into the measurement chamber 4-2, and measuring with four crystal oscillator type smell sensors (6-1, 6-2, 6-3, 6-4) (ethanol.) In the case of methanol and acetone, change of the output voltage of each sensor element measured also about 3% of concentration and 10% of case was measured. The gas in the measurement chamber 4-2 was recycled to the sample chamber 1-2 through the line b. The result of having plotted the value (value which \*\*(ed) output voltage of each SANSA element by the sum of the output voltage of four sensor elements) which

standardized the output of each sensor element (6-1, 6-2, 6-3, 6-4) to the radar chart is shown in drawing 5 and drawing 6 for ten kinds of every medicine. In order to investigate the discernment capability of the sensor array 6 to the relation and each medicine between the smells of ten kinds of medicine, such measurement data is calculated by the principal-component-analysis method which is one of the multivariable corporate evaluation system, and the result plotted in the two-dimensional graph is shown in drawing 7.

[0025](c) of drawing 1 is used as a compound-die smell sensor combining the sensor array 5 which comprises eight ceramic semiconductor type smell sensors, and the sensor array 6 which comprises four crystal oscillator type smell sensors, It is what shows the outline of the experimental device at the time of performing similarly measurement of the ten above-mentioned kinds of medicine, The inside of the warehouse of the homiothermal incubator which is not illustrated is kept at 10 \*\*, and the sample chamber 1-3 is installed into it, and each medicine is taken in proper quantity with the injector 2-3, and it pours into the chamber 1-3 so that the concentration of the medicine in the sample chamber 1-3 may be 5%. attract the gas in the sample chamber 1-3 with the air pump 3-1, and pass the line a -- making it flow into the measurement chamber 4-1 -- eight ceramic semiconductor type smell sensors (5-1, 5-2, and ....) At the same time it measures by 5-8 and measures change of the output voltage of each sensor element, attract the gas in the sample chamber 1-3 with the air pump 3-2, and pass the line a -- making it flow into the measurement chamber 4-2, and measuring with four crystal oscillator type smell sensors (6-1, 6-2, 6-3, 6-4) (ethanol.) In the case of methanol and acetone, change of the output voltage of each sensor element measured also about 3% of concentration and 10% of case was measured. The gas in the measurement chamber 4-1 and 4-2 was recycled to the sample chamber 1-3 through the line b, respectively. In order to investigate the discernment capability by the sensor array 5 and the sensor array 6 to the relation and each medicine between the smells of ten kinds of medicine, i.e., the discernment capability of compound-die smell SESA, like the above-mentioned case, Such measurement data is calculated by the principal-component-analysis method which is one of the multivariable corporate evaluation system, and the result plotted in the two-dimensional graph is shown in drawing 8. The result shown in drawing 8 is displayed on printing or a display with a printer.

[0026]If it sees from the result of principal component analysis as shown in drawing 4, drawing 7, and drawing 8, in the case of a ceramic semiconductor type smell sensor array (drawing 4), dispersion for every measurement is large, and the field of some medicine has lapped. This is considered because change of humidity etc. has influenced greatly. In the case of a crystal oscillator type smell sensor array (drawing 7), although there are comparatively few laps, ethanol methanol pentane has lapped and it is difficult to identify. However, in the case of the compound-die smell sensor simultaneously measured by the ceramic semiconductor type smell sensor array and the crystal oscillator type smell sensor array, as shown in drawing 8, it turns out that it can dissociate thoroughly and ten kinds of medicine can be identified. In order to discriminate the kind of smell which comprises the chemical in which a large number differ from these, The sensor array which discernment has a limit only by using the sensor array which put many sensor elements same type in order, and put many sensors of a certain measurement principle in order, By using as a compound-die smell sensor combining at least one sensor array which put in order many sensors of the type with which a measurement principle differs from it shows that discernment capability improves. Since this can measure a smell from a different angle by using the sensor array of at least two types, it is considered that it can identify now what is not discriminable only by the sensor array of one type.

[0027]

[Effect of the Invention]Measurement of two or more chemicals in which the compound-die smell sensor of this invention constitutes a smell substance, Since it

becomes possible for distinction to be possible, and to be identifiable in a delicate smell, and to identify the target smell out of many smells, or to detect change of delicate smells, such as aging of beef, etc., Build the compound-die smell sensor of this invention into a refrigerator, and For example, the ripening degree of beef, The freshness of vegetables, fish meat, etc. can be measured, or it can include in cooking appliances or a vending machine, and can apply to the quality control of foodstuffs or a drink, or can use for control of refuse disposal machines, such as air-conditioning equipment, control of \*\*\*\*\*, or a garbage disposer, etc.

[0028]Since a ceramic semiconductor type sensor and a crystal oscillator type sensor are comparatively cheap and it is easy to purchase, cost can be reduced raising the smell discernment capability of a compound-die smell sensor by combining these.

[0029]Even when the sensor by which kinds differ is combined, a smell can be easily identified by graphical representation.